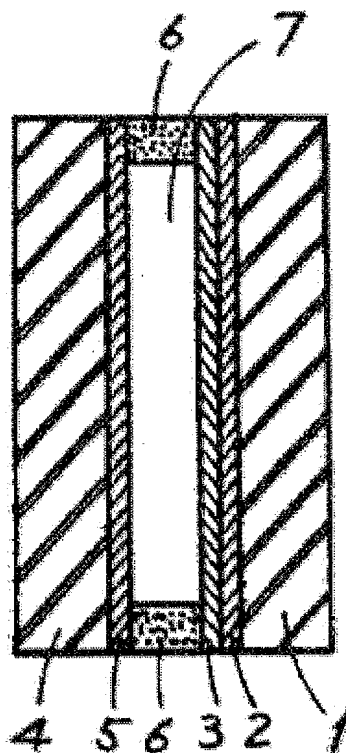


**DIMMING BODY****Publication number:** JP58030729**Publication date:** 1983-02-23**Inventor:** KAMIMORI TADATOSHI; NAGAI JIYUNICHI;  
MIZUHASHI MAMORU**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C09K9/00; G02F1/15; G09F9/30; C09K9/00; G02F1/01;  
G09F9/30; (IPC1-7): C09K9/00; G02F1/17; G09F9/00**- European:** G02F1/15W2**Application number:** JP19810128125 19810818**Priority number(s):** JP19810128125 19810818[Report a data error here](#)**Abstract of JP58030729**

**PURPOSE:** To obtain a dimming body which is able to be driven at low voltage and has speedy response properties, by sealing an electrolyte containing a positive ion by which an electrochromic (EC) substance is colored and decolored and a redox compound between a display pole transparent substrate and a counter pole transparent substrate.

**CONSTITUTION:** A transparent electrode 2 is provided at the inner surface of a display pole transparent substrate 1 and thereon an EC substance layer 3 such as WO<sub>3</sub> is provided, and a transparent electrode 5 is provided at the inner surface of a counter pole transparent substrate 4. A substance which allows to form a redox compound such as benzoquinone, azobenzene, ferrocene and transition metallic ion and a positive ion (proton, Li ion etc.) by which the layer 3 is colored and decolored, is dissolved in a nonaqueous solvent such as butyl alcohol and propylene carbonate to obtain an electrolyte 7. This electrolyte 7 is sealed between an electrode 5 and the EC layer 3 and is sealed by an epoxy resin 6, etc. As the electrolyte 7, a solid substance is also used. By this way, a dimming body such as a window material which is able to be driven at low voltage and having good durability and response properties is obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—30729

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 02 F 1/17

C 09 K 9/00

G 09 F 9/00

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

7229—4H

6865—5C

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月23日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 調光体

① 特 願 昭56—128125

② 出 願 昭56(1981)8月18日

⑦ 発 明 者 神森忠敏  
東京都世田谷区等々力3—28—  
25

⑧ 発 明 者 永井順一

横浜市神奈川区三枚町543

⑦ 発 明 者 水橋衛

横浜市旭区白根町1219—47

⑧ 出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1  
番2号

⑨ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

調 光 体

2. 特許請求の範囲

- (1) 透明電極上にエレクトロクロミック物質層を設けた表示極透明基板と透明電極を設けた対向極透明基板を相対向せしめて電解質を封入してなる調光体において、電解質がレドックス系とエレクトロクロミック物質を着消色させる陽イオンを含むことを特徴とする調光体。
- (2) 電解質の酸化還元電位が透明電極に対して $-1 \sim 1$  V (vs. SCE)であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の調光体。
- (3) エレクトロクロミック物質としての $WO_3$ を着消色させる陽イオンがプロトンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の調光体。
- (4) エレクトロクロミック物質としての $WO_3$ を

着消色させる陽イオンがリチウムイオンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の調光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エレクトロクロミック(以下 EC と略す)物質を用いた調光体に関するものである。

EC 現象を利用した調光体は、例えば日射量に応じて外光の入射量を自動的又は人為的に任意に制御しうるものであり、建造物の窓材料、自動車、航空機の窓ガラス等調光体としての用途が期待される。

従来、EC 素子は、一対の電極板の間に $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Ir_2O_3$ 等の EC 物質とこの EC 物質を着色させるイオンを含む電解質を挟持したものが知られ、主に小型の表示装置への応用が研究されている。

従来提案されているイオン伝導性を改良した有機物電解質としては、特公昭54—48887号公報に硫酸を含んだポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、エチレングリコール等が

又 GB 2005856 号明細書には強酸，弱酸或は塩基を含んだポリスチレン，ポリエチレンスルホン酸，パーフルオロスルホン酸等が、又 GB 2014826 号明細書には酸基を含んだモノマーとビニルモノマーの共重合体が開示されている。

しかるに従来提案されているイオン伝導性を与える方法は、酸を添加してプロトンイオンの濃度を高める方法か、或は塩基，塩等の電解質を添加してプロトンの移動度を増加させるものであつた。これらプロトンイオンの濃度を高めるか移動度を増加させるものを有機物電解質に添加した場合、EC の消色時の応答性は向上するが、着色時の応答性については積極的効果があまりないものであつた。

本発明者らは、これらの欠点を改善するために、すでに金属に対して配位機能を有する添加物を電界液に加えることにより、応答性，駆動性を改善する方法を提案してきている。

しかし、これらの調光体は、着消色をくり返

すと着消色特性が低下する、電解質が変化し着色してくる、応答性が低下する等の欠点を生じることがあり、寿命の点では問題があつた。

本発明は、かかる欠点を防止しつつ、応答性の良い調光体を目的としたものであり、透明電極上にエレクトロクロミック物質層を設けた表示極透明基板と透明電極を設けた対向極透明基板を相対向せしめて電解質を封入してなる調光体において、電解質がレドックス系とエレクトロクロミック物質を着消色させうる陽イオンを含むことを特徴とする調光体である。

本発明の調光体は、対向極基板には透明電極のみが設けられており、電圧の印加の有無にかかわらず透明であるため透過型の調光体として使用でき、透明電極のみにみてもかかわらず表示極の EC 物質は応答性良く低電圧で着消色させることができる。

第 1 図は、本発明の調光体の断面模式図であり、表示性透明基板(1)の内面に透明電極(2)、さらにその上に EC 物質層(3)を設け、対向極透明

基板(4)の内面に透明電極(5)を設け、それらを相対向せしめて周辺をシール材(6)でシールし、電解質(7)を封入したものである。

表示極，対向極に用いる透明基板は、ガラス，プラスチックの透明な基板であれば良く、調光体の面積に応じて適宜の厚さとされれば良い。

この透明基板には、透明電極が形成される。この透明電極は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ ， $\text{SnO}_2$ ，Au 等の導電膜であれば良く、蒸着，スパッタリング等で形成される。

この内、表示極に使用される透明電極上には  $\text{WO}_3$ ， $\text{MoO}_3$  等の固体 EC 物質の層を形成する。この EC 物質の層の厚さは、着色時の着色濃度により定められれば良いが、通常 1000 ~ 10000 Å 程度で良いと思われる。

特に  $\text{WO}_3$  を用いることにより、着消色特性，生産性の良いものが得られる。

この表示極の EC 物質層は、通常基板全面に設けられ、全面ベタで着消色させることが多いが、EC 物質層の厚みを変える等して着色濃度

を部分的に変化させる、特定の文字若しくは図を固定表示とする、又は調光操作と別操作とする等、複数の区域に分けて部分的に制御できるようにしても良い。

又、対向極側では透明電極は直接電解質と接することとなるが、この透明電極上に遷移金属酸化物薄膜を形成すると電極電位を変化させることができ着消色の応答性を変化させうる。特に添加レドックス系と選択的な相互作用を有するもの、例えばヨウ素系に対する  $\text{Cu}_2\text{O}$ ， $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等は応答性及び寿命を向上するため特に好ましい。

このような表示極透明基板と対向極透明基板とを相対向せしめてシール材でシールをする。このシール材としては、電解質に浸かされなく、かつ EC 物質に悪影響を及ぼさないものであれば使用でき、エポキシ樹脂，シリコン樹脂，フッ素樹脂等が使用できる。

又、このシール材は固体電解質又は粘着性電解質を用いた場合は必ずしも必要でなく、電解

質積層後、その周辺にシール材を塗布して密封しても良い。

液体電解質を用いる場合には、通常シール材にてシールした後、基板面又はシール材に設けられた注入口から電解質を注入すれば良く、注入後、注入口を封止する。

本発明では、この電解質は、レドックス系とEC物質を着色させる際イオンを含むものである。

レドックス系は、例えば通常の電位走査法(ポルタンメトリ)において、酸化還元電位( $E_{redox}$ )以上で酸化のピーク、以下で還元のピークを可逆的に示す材料であり、対向極の透明電極の表面において透明電極が反応物質としてではなく、電極としてのみ作用するため用いられるものである。 $E_{redox}$ は使用する電極及び溶媒により異なる値を示すが、ECセルとして使用する系において、駆動電圧よりも低い酸化還元電位を有するものが用いられる。特に低電圧で駆動させるためには、 $-1V \sim 1V$ (vs. SCE)となる

よる対向極、レドックス系及び陽イオンの4種を組み合わせて使用することにより、透過型で寿命の長い調光体を得ることができる。

電解質の残余の成分は、レドックス系が可溶な非水溶媒であれば良く、例えばブチルアルコール、プロピレンカーボネート等があり、さらに粘着性を上げるためにポリビニルブチラル等を添加しても良い。

さらに必要に応じて紫外線カットフィルター、カラーフィルターを貼着する、電極を一方の基板ヘトランスファーして一方の基板から取り出す、スルーホールにより基板外面から取り出す、合せガラス、熱線吸収ガラス、熱線反射ガラスを用いる等しても良い。

以下実施例に基づいて説明する。

#### 実施例 1

ガラス基板上に  $In_2O_3-SnO_2$  系透明電極を形成した裏基板と、ガラス基板上に  $In_2O_3-SnO_2$  系透明電極を、さらにその上に  $WO_3$  層を形成した表基板とをセル間隙  $100\mu$  で相対向せしめ

ものを選ぶことが好ましい。

具体的には、ベンゾキノン、クロロキノン、ヒドロキシキノン、ナフトキノン等のキノン系化合物、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼン、アゾキシベンゼン、フェニルヒドラジン等のアゾ系化合物、フェロセン、ニッケロセン、チタノセンジクロライド、ジメチル錫ジクロライド等の有機金属化合物、 $FeCl_3$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 等の遷移金属イオン、テオニン、メチレンブルー等の酸化還元性各種色素化合物等があり、濃度としては  $0.001M/l \sim$  飽和量添加されれば良い。

又、EC物質を着色させる陽イオンは、プロトン、アルカリ金属イオンがある。特にプロトン又はリチウムイオンが劣化が少なく好ましい。この陽イオンを生成させる物質は  $0.001M/l \sim 1M/l$  程度添加されれば良い。

この陽イオンは、前述レドックス系が対向極で酸化還元するのに対し、表示極のEC物質で還元酸化されて、EC物質を着色又は消色する。

本発明では、表示極のEC物質、透明電極に

てセルを構成し、溶媒としてブチルアルコールを用い、レドックス系  $0.05M/l$  及び  $LiClO_4$   $0.1M/l$  を添加した電解質を注入してECセルとした。

このECセルは消色時の透過率  $Tr$  は約80%であつた。このECセルに  $1V$  又は  $1.5V$  の電圧を印加し、2分経過後の透過率を測定した。この結果を第2図に示す。第2図において、たて軸は透過率  $Tr(\%)$ 、横軸は酸化還元電位  $(V)$  を示す。

なお、図中 A : アセチルフエロセン、B : ハイドロキノン、C :  $LiI$ 、D : フェロセン、E : フェニレンジアミン、F : ニッケロセン、G : ヒドラゾベンゼン、H : フェニルヒドラジン、I : テオニン、J : チタノセンジクロライド、K : ジルコノセンジクロライドを示す。又●、各記号のサフィックスの1は  $1V$  印加時を示し、2は  $1.5V$  印加時を示す。

この結果、F : ニッケロセンとG : ヒドラゾベンゼンは  $1V$  印加においても  $T \bullet < 10\%$  と極

めて特性の良いものであつた。

又、D：フェロセン、E：フェニレンジアミン及びH：フェニルヒドラジンも1.5V印加では $T_{\bullet} < 20\%$ と優れたものであつた。

又、いずれもくり返し試験をしてもほとんど透過率の変動はなかつた。

#### 実施例2

電解質の溶媒をプロピレンカーボイトにした他は全て実施例1と同様にECセルを構成した。この結果を第8図に示す。

レドックス系は、A：アセチルフエロセン、C：LiI、D：フェロセン、F：ニッケロセン、J：チタノセンジクロライド、K：ジルコノセンジクロライド、L：ヘプチルビオロゲンを用い、サフイツクスの8は1V、4は1.5V印加の場合を示す。この系もいずれもくり返し試験をしてもほとんど透過率の変動はなかつた。

#### 実施例8

電解質として、ブチルアルコールを溶媒として用い、フェロセン0.05M/l、LiClO<sub>4</sub> 0.1M/l、

加後2分経過後の透過率の変動を示している。

○印及び△印は第5図と同じセルを示しており、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>のみのセルで約10%透過率が増加し、Cu<sub>2</sub>Oオーバーコートしたセルで約5%透過率が増加したのみで10<sup>4</sup>回くり返した後も電極溶出等の劣化を生じなかつた。

これらの例ではいずれも着色に要する時間が表示用のEC素子に比しては非常に長い、調光体としての用途では何ら問題がなく、又、くり返し寿命も表示用のEC素子のように10<sup>7</sup>回というような必要性はないため何ら問題はなく、調光体としては充分使用可能なものである。

以上に示した如く、本発明の調光体は、通常のEC素子のように、EC物質、カーボン等の対向電極を設けなくても良いため透過型の調光体として使用でき、着消色特性が良く、かつ着消色をくり返しても電極の溶出等の劣化を生じない優れたものであり、今後種々の応用が可能なるものである。

ポリビニルブチラール 30 vol% のものを使用してECセルを形成した。

1Vの電圧印加時の透過率変化を第4図に示す。

この系もくり返し試験をしてもほとんど透過率の変動はなかつた。

#### 実施例4

電解質としてブチルアルコールにLiIを0.2M/l添加したものを用いてECセルを構成した。又、裏基板のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>透明電極上にCu<sub>2</sub>O層を200Åオーバーコートした同様のECセルを構成した。

この2つのECセルに1Vの電圧を印加した場合の透過率変化を第5図に示す。○印はIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>のみのセルを示し、△印はCu<sub>2</sub>Oをオーバーコートしたセルを示す。第5図からみてもCu<sub>2</sub>Oのオーバーコートの効果は著しいことがわかる。

又、第6図は、くり返し試験(1V1分消色→-1V1分着色)の結果を示しており、電圧印

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の調光体の端面模式図。

第2図乃至第5図は、本発明の実施例の透過率変化を示す図。

第6図は本発明の実施例のくり返し試験の結果を示す図。

- 2, 5 : 透明電極
- 3 : EC物質
- 7 : 電解質

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一

